



AUSGEGEBEN AM
23. AUGUST 1956

DEUTSCHES PATENTAMT

PATENTSCHRIFT

Nr. 947 656

KLASSE 48a GRUPPE 607

INTERNAT. KLASSE C 23b

U 2199 VI/48a

Henry Brown, Huntington Woods, Mich.,
und Richard A. Fellows, Grosse Pointe, Mich. (V. St. A.)
sind als Erfinder genannt worden

The Udylite Corporation, Detroit, Mich. (V. St. A.)

Bad zur galvanischen Herstellung von Kupferüberzügen

Patentiert im Gebiet der Bundesrepublik Deutschland vom 23. Mai 1953 an

Patentanmeldung bekanntgemacht am 1. März 1956

Patenterteilung bekanntgemacht am 2. August 1956

Die Priorität der Anmeldung in den V. St. v. Amerika vom 26. Mai 1952 ist in Anspruch genommen

Die Erfindung betrifft Verbesserungen beim galvanischen Niederschlagen von Kupfer aus einem wäßrigen, sauren Bad und bezieht sich auf die Nutzung von ausgewählten Zusatzstoffen in wäßrigen, sauren Bädern zwecks Verminderung der Korngröße und Erhöhung des Glanzes des Kupferniederschlags, ohne wesentlich die Geschmeidigkeit des Überzuges zu beeinträchtigen oder den Stromdichtebereich des sauren Kupferplattierbades zu vermindern.

Es ist nun gefunden worden, daß sowohl feinkörnige als auch geschmeidige Kupferüberzüge durch galvanischen Niederschlag aus sauren Kupferbädern und insbesondere sauren Kupfersulfatbädern gewonnen werden können, wenn kleine Konzentrationen von

organischen Verbindungen, die die allgemeine, im 15 nachfolgenden angegebene Formel besitzen, zu den Bädern hinzugefügt werden.

Es wurde bereits angeregt, zur Erzielung eines erhöhten Glanzes und eines verbesserten Gefüges bei galvanischen Kupferüberzügen dem Bad eine schwefel- 20 haltige Verbindung, wie Thioharnstoff, mit oder ohne sogenannte »steuernde« Stoffe in Form verschiedener Metallsalze oder nichtmetallischer Verbindungen, welche vorzugsweise oberflächenaktive oder netzende Stoffe sind, zuzusetzen. Diese schwefelhaltigen Ver- 25 bindungen, die entweder allein oder in Gegenwart der bisher vorgeschlagenen »steuernden« Stoffe verwendet werden, liefern Ergebnisse, welche noch viel zu wün-

Als ein Ersatz für die Schwefelsäure der Zusammensetzung A können Salpetersäure oder Phosphorsäure in ungefähr äquivalenten Verhältnissen benutzt werden. Zusätzlich kann die Zusammensetzung A 5 andere Ionen zwecks Erhöhung der Leitfähigkeit der Lösung enthalten, z. B. Natrium-, Kalium- oder Ammonium-Ionen. Diese Ionen sind üblicherweise in nur geringfügigen Konzentrationen vorhanden. Außerdem kann das Kupfersulfat der Zusammensetzung A 10 durch Kupfernitrat in ungefähr äquivalenten Verhältnissen ersetzt werden, und wenn sie mit kleinen Mengen von Phosphorsäure, Salpetersäure oder Schwefelsäure angesäuert worden ist, ist auch die günstige Wirkung der Verminderung der Korngröße 15 und der Erhöhung des Glanzes des Überzuges durch Zusätze von kleinen Konzentrationen von Verbindungen des in Tabelle I gezeigten Typs offenbar. Die Verminderung der Korngröße und die Erhöhung im Glanz ist etwas weniger groß als dann, wenn die sauren Bäder primär auf Kupfersulfat aufgebaut 20 worden sind. Im allgemeinen kann sich die Konzentration des Kupfersulfats und des Kupfernitrats in dem Bade in befriedigender Weise von einem so niedrigen Wert wie 100 g/l bis zur Sättigung ändern. Höhere Säuregehalte als 80 bis 100 g/l Schwefelsäure 25 oder die äquivalenten Mengen der anderen Säuren vermindern die glanzgebende Wirkung der Zusatzstoffe, die durch die oben angegebene allgemeine Formel dargestellt sind, und sind daher zu vermeiden. Kleine Konzentrationen von angemessenen Netzmitteln können mit Vorteil in den Bädern der Erfindung vorhanden sein; z. B. sind die oberflächenaktiven Verbindungen, Natriumdecylsulfat und das Kondensat von Sulfatmonoäthylenoxyd des Decylalkohols, wenn sie in kleinen Konzentrationen von ungefähr 0,01 bis 0,06 g/l vorhanden sind, in der Richtung wirksam, um eine Narben- und Streifen- oder Rißbildung in dem Niederschlag infolge der Anwesenheit von schädlichen organischen Verbindungen oder übermäßigen Konzentrationen von Glanzgebern zu verhindern. Diese Netzstoffe bewirken im allgemeinen ein übermäßiges Schäumen bei der Bewegung des Bades durch Lufteinblasen, aber in Gegenwart der Zusatzstoffe der Tabelle I wird das Schäumen auf ein Geringstmaß herabgesetzt.

Die folgenden Angaben sind Beispiele von typischen Überzugsbädern und Arbeitsbedingungen gemäß der Erfindung. Bei jedem der Beispiele ist die Konzentration des Zusatzstoffes mit einem Gehalt von 100% angegeben.

Beispiel I

$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	200,00 g/l
H_2SO_4	15,00 g/l
55 Janusgrün B	0,003 g/l
Temperatur	21 bis 35°C
Kathodenstromdichte	3 bis 4 Amp./dm ²
Bewegung durch Lufteinblasen	

Beispiel II

$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	200,00 g/l
H_2SO_4	15,00 g/l
50 Janusschwarz	0,01 g/l

Temperatur	21 bis 35°C
Kathodenstromdichte	3 bis 4 Amp./dm ²
Natriumdecylsulfat	0,03 g/l
Bewegung durch Lufteinblasen	

Beispiel III

$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	200,00 g/l	70
NH_4NO_3	20 bis 30 g/l	
H_2SO_4	15,00 g/l	
Janusgrün B	0,05 g/l	
Temperatur	21 bis 35°C	
Kathodenstromdichte	3 bis 5 Amp./dm ²	75
Bewegung durch Lufteinblasen		

Beispiel IV

$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	200,00 g/l	
HNO_3	10,00 g/l	80
Janusblau	0,02 g/l	
Temperatur	21 bis 35°C	
Kathodenstromdichte	4 bis 6 Amp./dm ²	
Bewegung durch Lufteinblasen		

Beispiel V

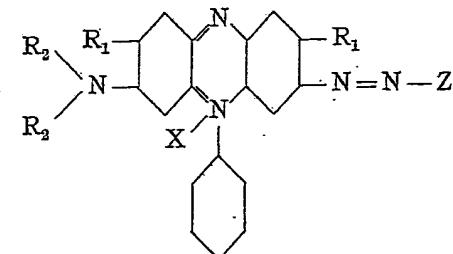
$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	200,00 g/l	
H_2SO_4	15,00 g/l	
Janusgrün B	0,015 g/l	
Temperatur	21 bis 35°C	90
Kathodenstromdichte	3 bis 4 Amp./dm ²	
Bewegung durch Lufteinblasen		

Beispiel VI

$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	200,00 g/l	95
H_2SO_4	15,00 g/l	
Janusgrau	0,015 g/l	
Temperatur	21 bis 35°C	
Kathodenstromdichte	3 bis 4 Amp./dm ²	
Bewegung durch Lufteinblasen		100

PATENTANSPRÜCHE:

I. Bad für den galvanischen Niederschlag von Kupfer in der Form eines feinkörnigen Niederschlages, dadurch gekennzeichnet, daß es eine wäbrige, saure Lösung von Kupfersulfat und/oder Kupfernitrat aufweist, die einen geringfügigen Anteil von wenigstens einer Verbindung der folgenden allgemeinen Formel enthält:



worin R_1 und R_2 gleich oder verschieden sein können und jeder Buchstabe ein Wasserstoffatom oder ein Methyl- oder Äthylenradikal darstellt, X ein Anion und Z ein Phenyl- oder Naphthylradikal darstellt, das ein oder mehrere hydroxy-, alkoxy-, 125

amino- oder alkylsubstituierte Amino-Substitutionssgruppen tragen kann.

2. Bad nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Z in der allgemeinen Formel ein Phenyl- oder Naphthylradikal darstellt, das ein oder mehrere methyl- oder äthylsubstituierte Amino-, Methoxy- oder Äthoxy-Substitutionssgruppen trägt.

3. Bad nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das X in der allgemeinen Formel ein Chlorid-, Bromid-, Jodid-, Fluorid-, Sulfat-, Bisulfat- oder Nitrat-Anion darstellt.

4. Bad nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindung der allgemeinen Formel Diäthylsafraninazodimethylanilin ist.

5. Bad nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindung der allgemeinen Formel Diäthylsafraninazophenol ist.

6. Bad nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindung der allgemeinen Formel Safraninazonaphthol ist.

7. Bad nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindung der allgemeinen Formel der Farbstoff Janusgrau ist (Schultz Nr. 284).

8. Bad nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindung der allgemeinen Formel Dimethylsafraninazodimethylanilin ist.

9. Bad nach Anspruch 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Konzentration der in den Ansprüchen 1 bis 8 gekennzeichneten Verbindungen 30 0,0015 bis 0,05 g/l ist.

10. Bad nach Anspruch 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Konzentration der in den Ansprüchen 1 bis 8 gekennzeichneten Verbindungen 35 0,005 bis 0,04 g/l ist.

11. Bad nach Anspruch 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß das Kupfersalz Kupfersulfat ist und daß das Bad Schwefelsäure enthält.

12. Bad nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß es 0,003 bis 0,004 g/l Cl oder die äquivalente Menge an Br oder J enthält. 40

13. Bad nach Anspruch 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß es zusätzlich eine Menge von ein oder mehreren Netzmitteln in der Größenordnung von 0,01 bis 0,06 g/l enthält. 45

14. Verfahren zur galvanischen Erzeugung eines feinkörnigen Kupferüberzuges, dadurch gekennzeichnet, daß ein Elektrolyt verwendet wird, der gemäß den Ansprüchen 1 bis 13 zusammengesetzt ist. 50

In Betracht gezogene Druckschriften:

USA.-Patentschriften Nr. 2 563 360, 2 489 538.